

В.Л. Челядин<sup>1</sup>, О.С. Коваленко<sup>2</sup>, В.О. Коцюбинський<sup>1</sup>,  
І.Ф. Миронюк<sup>1</sup>, В.Г. Ільїн<sup>2</sup>

## Інтеркаляція іонів літію в мезопористий діоксид титану

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,  
вул. Шевченка 57, Івано-Франківськ, 76025, e-mail: [chyl@email.ua](mailto:chyl@email.ua), тел: +38 0342 59-60-29

<sup>2</sup>Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України,  
проспект Науки 31, Київ, 03039, e-mail: [askovalenko@inphyschem-nas.kiev.ua](mailto:askovalenko@inphyschem-nas.kiev.ua)

Досліджена електрохімічна інтеркаляція іонів літію у мезопористий рентгеноаморфний діоксид титану. З'ясовано, що збільшення об'єму пор зазначеного матеріалу приводить до зростання його питомої енергетичної спроможності.

Виявлено, що процес струмоутворення літійового джерела струму забезпечується не тільки за рахунок вкорінення  $\text{Li}^+$  в матеріал катоду, але й в результаті формування у ньому літійвмісних фаз  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  та  $\text{LiOH}$ .

Перебіг побічних реакцій обумовлений структурною водою, яка виділяється із об'єму матеріалу при інтеркаляції іонів літію.

**Ключові слова:** діоксид титану, інтеркаляція іонів літію, рентгеноаморфний матеріал, мезопористість.

*Стаття постуила до редакції 05.06.2010; прийнята до друку 15.09.2010.*

### Вступ

Кристалічні модифікації  $\text{TiO}_2$ , такі як анатаз та рутил, вважаються перспективними матеріалами для використання в якості електродів літійових та літійіонних електрохімічних джерел енергії [1-3]. Їх перевага проявляється в стабільності щодо структурної деградації матеріалу при циклічних процесах зарядження-розрядження джерела та великій енергетичній спроможності [4-7].

Кристалічна структура рутилу належить до тетрагональної сингонії (просторова група  $\text{P4}_2/\text{mnm}$ ). Характерною особливістю для неї є те, що в щільній гексагональній упаковці іонів кисню тільки половина октаедричних пустот зайнята катіонами  $\text{Ti}^{4+}$ . Катіонні ваканції є вигідними позиціями для вкорінення іонів літію при інтеркаляційних процесах струмоутворення. Однак форма і геометричні розміри структурних каналів рутилу дозволяють ефективну дифузію іонів літію тільки в кристалографічному напрямку [001] [8].

Структурні канали в анатазі (просторова група  $\text{I4}_1/\text{amd}$ ) забезпечують кращий, у порівнянні з рутилом, доступ іонів літію до вакансій у кисневих октаедрах матеріалу.

Теоретичне значення максимальної питомої енергетичної ємності електродного матеріалу літійового джерела струму на основі діоксиду титану складає  $335 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$  [9]. Даний показник досягається при впровадженні одного молярного еквіваленту літію в матеріал катоду (утворення фази  $\text{LiTiO}_2$ ).

Експериментально доказано, що збільшення сорбційної ємності електродного матеріалу щодо іонів літію та зростання швидкості їх транспортування структурними каналами, можливе при використанні порошкового матеріалу з частинками нанометричного масштабу [10].

Зростання дисперсності порошкового матеріалу супроводжується збільшенням його питомої поверхні. Однак питома поверхня матеріалу може збільшуватися також внаслідок формування на стадії одержання його пористої структури. Тому в даній роботі ставилась мета: синтезувати діоксид титану з упорядкованою мезопористою структурою; дослідити вплив пористості матеріалу на процеси електрохімічної інтеркаляції іонів літію та його енергетичну спроможність.

### І. Синтез матеріалу та методи його дослідження

Мезопористий діоксид титану одержували темплатним методом.

У першому способі гідроліз тетраізопропоксида титану  $\text{TiO}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_4$  (надалі  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ) проводили у середовищі ізопропілового спирту та оцтової кислоти (каталізатора). Додатково в реакційне середовище вводили поліетиленгліколь ПЕГ-200 або ПЕГ-300, який виконував роль пороутворювача. Сформований гель висушували на повітрі до постійної маси, а потім ксерогель прожарювали на

повітрі при температурі 400°C впродовж 3 годин.

При другому способі одержання мезопористого TiO<sub>2</sub> в якості прекурсора використовували тетрабутоксид титану Ti[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub> (надалі Ti(OBu)<sub>4</sub>). Його гідроліз здійснювали у водному розчині, закисленому H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до pH = 1,02-1,75. Функцію пороутворювача-темплата виконував хлорид цетилтриметиламонію (CTMACl). Молярне співвідношення компонентів у реакційному середовищі Ti(OBu)<sub>4</sub> : CTMACl : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O становило 1 : 0,4-0,6 : 1,8-2,2 : 150-200. У процесі синтезу утворювався сульфат титанілу, який в присутності CTMACl перетворювався у темплатвмісний осад.

На початку синтезу реакційну суміш перемішували 6-12 годин, витримували без перемішування 2-4 доби при температурі 60-65 °C. Утворений осад відділяли на фільтрі, промивали дистильованою водою і висушували. Темплат з одержаного осаду видаляли екстракцією етиловим спиртом, підкисленим соляною кислотою до pH ≈ 2, або прожарюванням при температурі 500°C впродовж 3 годин. Вилучення CTMACl із матеріалу контролювали за наявністю відповідних смуг в ІЧ спектрі TiO<sub>2</sub>.

ІЧ спектри діоксиду титану отримували з допомогою Фур'є спектрометра Spectrum One (Perkin-Elmer, США).

Питому поверхню синтезованих порошкових матеріалів вимірювали методом низькотемпературної адсорбції аргону з допомогою аналізатора питомої поверхні Gemini 2360 (Micrometrics, США). Розподіл пор за розмірами розраховували згідно рівняння Кельвіна з врахуванням адсорбційного шару.

Рентгенографування досліджуваних матеріалів проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування рентгенівських променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано. Дифрактограми об'ємно-впорядкованого мезопористого TiO<sub>2</sub> в межах малокутової області отримувалися шляхом додаткових монохроматизації та колімування первинного пучка рентгенівського випромінювання. Ідентифікацію дифрактограм проводили з допомогою програмного пакету FullProf Suite /WinPLOTR.

Усереднений за об'ємом розмір областей когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання (ОКР) дослідних зразків у напрямку, перпендикулярному до групи площин із індексами (hkl), визначали за рівнянням Шеррера [11]:

$$\langle d \rangle = \frac{0,9l}{b_s \cos q}, \quad (1)$$

де  $\beta_s$  – інтегральна ширина дифракційного рефлексу, уширення якого зумовлене впливом дисперсності зразка;  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;  $q$  – кут між дифрагованим і падаючим променями.

Будову пористого матеріалу вивчали з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ), прилад JEM-100 CX II. Прискорююча напруга електронів при роботі ТЕМ становила 100 кВ.

Катод електрохімічної комірки виготовляли із однорідної суміші досліджуваного TiO<sub>2</sub>, струмопровідної сажі (10 мас.%), зв'язуючого компонента – тефлону (2 мас.%) та ацетону. Пастоподібну суміш запресовували у нікелеву сітку розміром 10×5 мм<sup>2</sup>. Два інші електроди – допоміжний (анод) та порівняльний виготовляли із літєвої стрічки шляхом її напресування на нікелеву сітку. Операції по складанню комірок проводили в сухій камері над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Електроди, розділені сепаратором, занурювали в одномолярний розчин LiBF<sub>4</sub> в  $\gamma$ -бутиролактоні. Розряд комірок здійснювали в гальваностатичному режимі струмом 10  $\mu$ A.

Ступінь інтеркаляції атомів літію (x) в матеріал катоду визначали за рівнянням:

$$x = (nF)^{-1} \frac{M}{m} It, \quad (2)$$

де n – кількість електронів, що задіяна в окисно-відновних реакціях за участю одного атому літію; F – стала Фарадея (96484,56 Кл · моль<sup>-1</sup>); M – молярна маса активного матеріалу катоду; m – маса катодного матеріалу; I – струм, t – час розрядження джерела. Параметр x фактично вказує на кількість хімічних еквівалентів літію інтеркальованих в одному молі активного матеріалу катоду.

Із рівняння (2) витікає формула для розрахунку електричної ємності катодного матеріалу (Q):

$$Q = nF \frac{x}{M}. \quad (3)$$

Дослідження процесів струмоутворення при електрохімічному впровадженні іонів літію в матеріал катоду здійснювали методом спектроскопії електродного імпедансу (CEI) в частотному інтервалі 10<sup>-2</sup> - 10<sup>5</sup> Гц, використовуючи амплітудно-частотний аналізатор Autolab Potentiostat 30 з модулем програмного забезпечення FRA 4.9.005 (ECSOСHEMIE, Голландія).

Розрахунок параметрів елементів електричних еквівалентних схем (ЕЕС), що моделюють електрохімічне впровадження літію в матеріал катоду, здійснювали за допомогою комп'ютерної програми Zview 2.2 (Scribner Associates Inc., США).

Підбір елементів ЕЕС проводили шляхом оптимізації її параметрів та мінімізації середньоквадратичного відхилення модуля виміряного імпедансу від модуля імпедансу, розрахованого для вибраної еквівалентної схеми.

Розрахунок величини коефіцієнта дифузії іонів літію (D) в катодний матеріал здійснювали за рівнянням [12]:

$$D = \frac{(dE/dq)^2}{4\pi f p^2 (\text{Im}Z)^2}, \quad (4)$$

де ImZ – дійсна складова імпедансу Z, яка пов'язана з частотою струму f залежністю

$$-\text{Im}Z = W\sqrt{4\pi f}, \quad (5)$$

а константа Варбурга W розраховується за формулою:

$$W = \frac{-dE/dx}{F\sqrt{D}}. \quad (6)$$

Зв'язок між  $E$  та  $x$  визначається з квазі-рівноважної розрядної кривої, тобто залежності  $E$  від величини перенесеного через зовнішнє коло електричного заряду  $q$ . Очевидно, що

$$dq = dxnF / \rho, \quad (7)$$

де  $\rho$  – густина активного матеріалу катоду.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Безводний синтез діоксиду титану з використанням прекурсора  $Ti(OPr^i)_4$  і пороутворювача поліетиленгліколю дозволяє отримувати порошковий продукт із кристалічною структурою анатазу та питомою поверхнею  $86-178 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  і об'ємом пор  $< 0,4 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ .

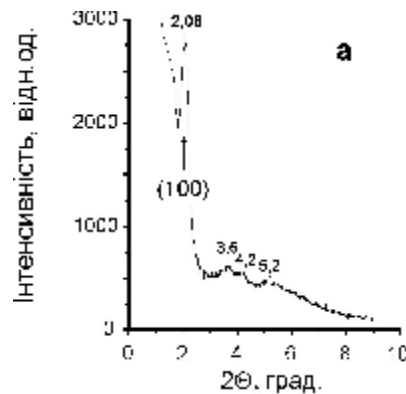
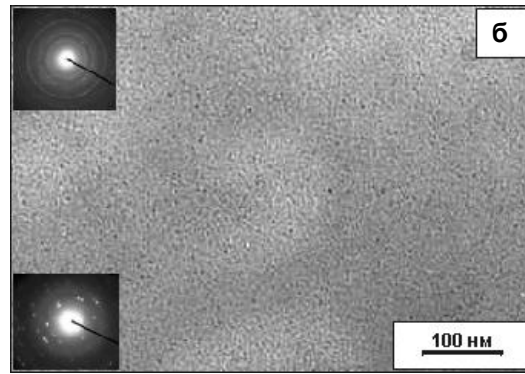
Інший спосіб, що передбачає поліконденсацію продуктів водного гідролізу  $Ti(OBu)_4$  за участю темплати СТМАСі, забезпечує одержання рентгеноаморфного продукту з слідами слабо закристалізованих частинок анатазу. При цьому гексагонально впорядковані мезофазні осади  $TiO_2$  (матеріали типу МСМ-41) після екстракції темплати втрачають упорядковану структуру.

Умови одержання дослідних зразків діоксиду титану та їх фізико-хімічні характеристики, – розмір ОКР, питома поверхня матеріалу ( $S_n$ ), об'єм пор ( $V_s$ ), молярна кількість інтеркальованих іонів літію ( $x$ ) і енергетична спроможність катодного матеріалу ( $Q$ ), приведені в таблиці 1.

Аналіз фізико-хімічних характеристик  $TiO_2$  дозволяє з'ясувати, що матеріали, одержані згідно першого способу (зразки 1-3) мають кристалічну будову і розміри наночастинок анатазу змінюються в залежності від умов синтезу у межах від 6 до 18 нм, а їх  $S_n$  становить  $178-86 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Об'єм пор зразків не перевищує  $0,4 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Дифрактограма темплатвмісного діоксиду титану (зразок 7) та зображення пористої будови матеріалу після екстракції СТМАСі приведені на рис. 1.

Дослідні матеріали, синтезовані за другим способом (зразки 5-9), є рентгеноаморфними. Однак окремі ділянки мезопористого діоксиду титану є частково закристалізованими. Про це свідчать точкові рефлекси на електроннограмах (рис. 1,б) окремих ділянок поверхні мезопористого матеріалу.



**Рис. 1.** Дифрактограма темплатвмісного  $TiO_2$  (зразок 7), синтезованого за участю СТМАСі (а), та його мікрофотографія після екстракції темплати (б).

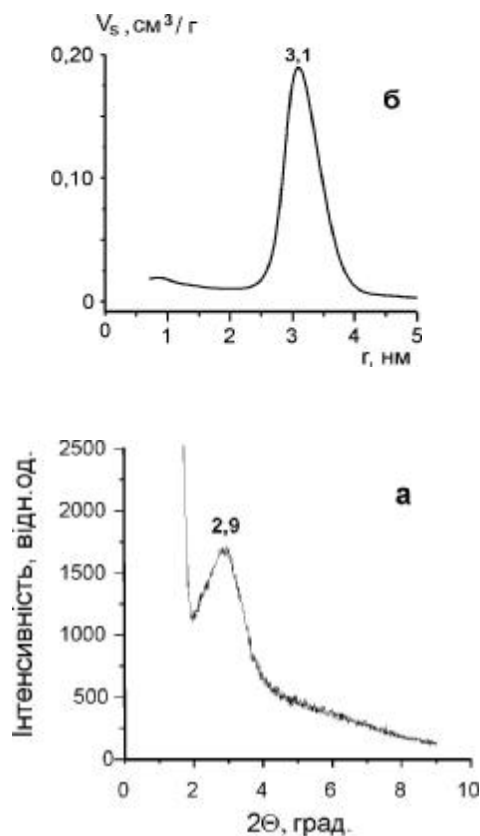
Питома поверхня мезопористих зразків  $TiO_2$  складає  $112-348 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , а об'єм пор –  $0,56 \div 1,68 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ .

При видаленні темплати шляхом прожарювання, за даними малокутової дифрактометрії та рентгенофазового аналізу, гексагональна впорядкованість мезопор також порушується і відбувається кристалізація матеріалу з утворенням анатазу. Проте структура такого осаду після екстракції СТМАСі етанолом, за даними адсорбційних вимірювань, характеризується відносно однорідним розподілом мезопор за розмірами (рис. 2). Якщо рН реакційної суміші  $\sim 2$  у розчині іони гідроксид титанілу  $TiO(OH)SO_4^-$  взаємодіють з поверхнею

**Таблиця 1**

Умови одержання та фізико-хімічні властивості мезопористих зразків  $TiO_2$

№ зразка	Найменування темплати	рН середовища	Умови детемплатування	ОКР, нм	$S_n$ , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_s$ , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$x$	$Q$ , $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$
1	ПЕГ-300	$\approx 2$	400 °С	18	86	-	0,849	284,2
2	ПЕГ-200	-II-	400 °С	6	143	-	1,028	345,0
3	ПЕГ-200	-II-	450 °С	7	178	-	0,55	185,0
4	СТМАСі	1,02	500 °С	17	88	0,56	1,156	400,2
5	-II-	1,06	екстракція	-	112	0,58	1,36	456,3
6	-II-	1,06	-II-	-	115	1,09	1,71	572,6
7	-II-	1,23	-II-	-	348	1,46	2,28	755,3
8	-II-	1,65	-II-	-	299	1,27	2,2	738,3
9	-II-	1,75	-II-	-	257	1,68	2,32	777,8



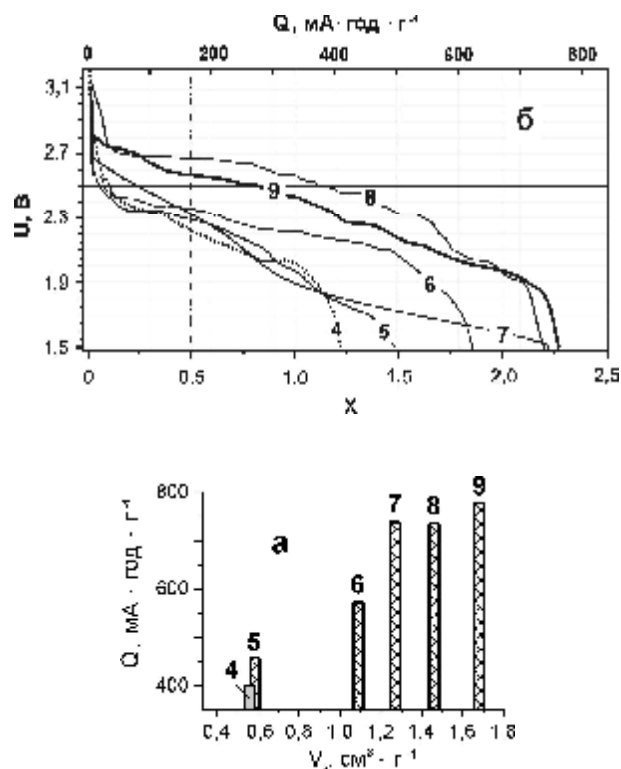
**Рис. 2.** Дифрактограма діоксиду титану (зразок 5), одержаного після видалення СТМАСІ екстракцією етиловим спиртом (а), і розподіл мезопор за розмірами (б).

міцел ( $\text{СТМА}^+$ ) за іонним механізмом і забезпечують утворення мезофаз з гексагональною структурою, яка характеризується малокутовими рефlekсами: (100), (110), (200) і (210) (рис.1, а). Однак детемплатування екстракцією СТМАСІ етанолом, підкисленим соляною кислотою ( $\text{pH} \sim 2$ ), приводить до часткового руйнування гексагональної структури і утворення пористої матриці з „черв'якоподібною” структурою (рис.1, б), яка зберігає рівномірний розподіл мезопор за розмірами, – величина напівширини розподілу складає близько 0,6 нм. При цьому відбувається часткова кристалізація матриці  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , як це характерно для аморфного  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  [13].

Рентгеноаморфний мезопористий діоксид титану є цікавим об'єктом для дослідження електрохімічної інтеркаляції іонів літію.

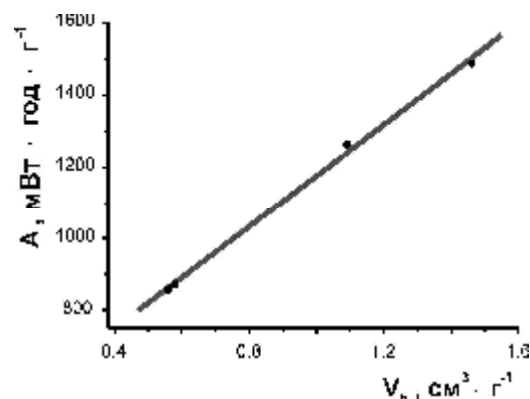
Однотипна (рентгеноаморфна) структура одержаних таким способом осадів дозволяє виявити вплив пористості, зокрема питомого об'єму мезопор на величину  $x$  (рис. 3). Як видно з одержаних результатів, зростання величини  $V_s$  корелює зі збільшенням величини  $x$ , в той час як кореляція з величиною  $S_{\text{шт}}$  є менш чіткою.

Для оцінювання енергетичної спроможності дослідних зразків  $\text{TiO}_2$  визначали інтегральну інтенсивність розрядних кривих ( $A$ ), оскільки цей параметр має розмірність питомої потужності електродного матеріалу.



**Рис. 3.** Розрядні криві (а) процесу інтеркаляції іонів літію в катод на основі  $\text{TiO}_2$  (нумерація кривих відповідає номерам зразків у таблиці) та залежність питомої енергетичної спроможності катодів, виготовлених на основі нанопористого матеріалу, від питомого об'єму пор (б).

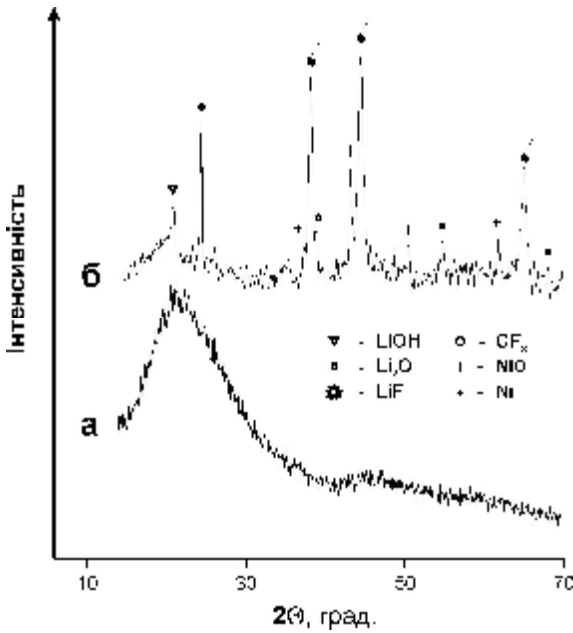
На рис. 4 приведена залежність інтегральної інтенсивності розрядної кривої літєвих джерел струму з катодом на основі дослідних зразків 6-9 від величини їх питомого об'єму пор.



**Рис. 4.** Залежність показника інтегральної інтенсивності розрядних кривих літєвих джерел струму з катодом на основі дослідних зразків 6-9 від величини їх питомого об'єму пор.

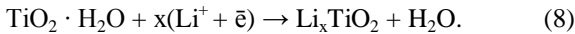
Між параметром  $A$  та величиною  $V_s$  спостерігається чітка лінійна залежність.

Рентгенофазовий аналіз інтеркальованого мезопористого діоксиду титану ( $x = 2,4$ ) показує, що впровадження іонів літію в  $\text{TiO}_2$  не спричинює кристалізацію аморфного матеріалу і утворення титанатів літію (рис. 5).

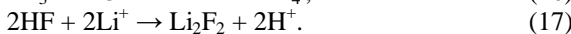
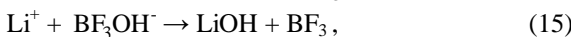
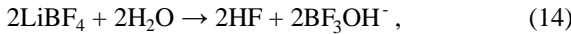
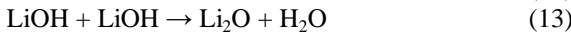
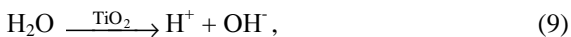


**Рис. 5.** Дифрактограма рентгеноаморфного мезопористого  $\text{TiO}_2$  (а) та катодного матеріалу на його основі інтеркальованого іонами літію (б) до  $x = 2,4$ .

Однак, інтеркаляційний процес зумовлює утворення нових фаз, а саме:  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  та  $\text{LiF}$ . Значний вміст кисеньвмісних фаз в катоді електрохімічного джерела засвідчує, що вони сформувалися при наявності в електроліті  $\text{H}_2\text{O}$ . Це означає, що впровадження іонів літію в гідратований діоксид титану спричинює вивільнення структурної води із  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  за рівнянням:



Важливу функцію виконує поверхня  $\text{TiO}_2$ , яка каталізує перебіг побічних реакцій за участю електроліту та адсорбованої води:

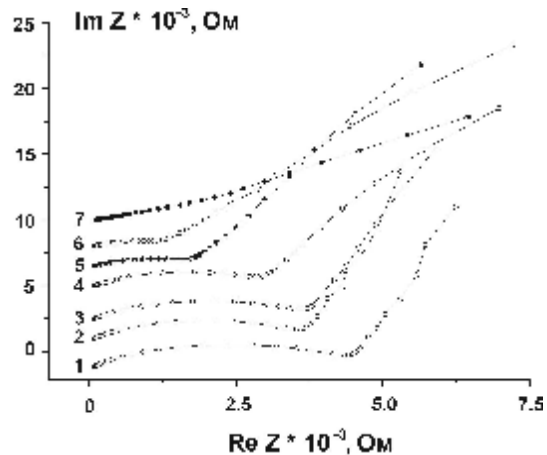


Перебіг побічних хімічних реакцій, що забезпечують утворення літійвмісних фаз  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  та  $\text{LiOH}$ , вносить додатковий вклад у загальний показник питомої електричної ємності катодного матеріалу.

Для опису імпедансного відгуку електрохімічної

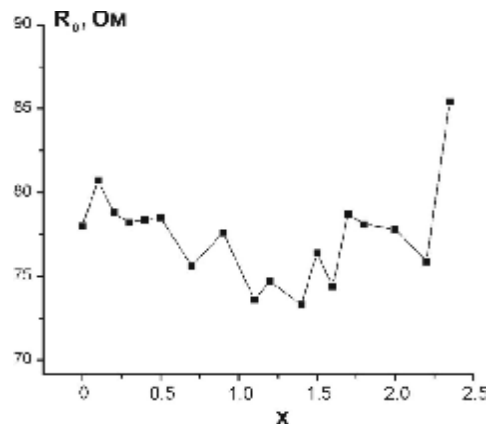
системи з катодом на основі мезопористого  $\text{TiO}_2$  застосована еквівалентна схема у вигляді комбінації схем Войта та модифікованої схеми Рендлса-Ешлера (рис. 6).

На кривих Найквіста, отриманих при дослідженні джерела струму з катодом на основі рентгеноаморфного мезопористого діоксиду титану (рис. 7), не спостерігається зростання півкола у високо-частотній області спектру, характерного для непористого матеріалу, що свідчить про незначний вклад фарадеївських процесів на межі розділу фаз електрод/електроліт в імпедансний відгук. Такий експериментальний результат ми пов'язуємо з морфологічними особливостями катодного матеріалу.

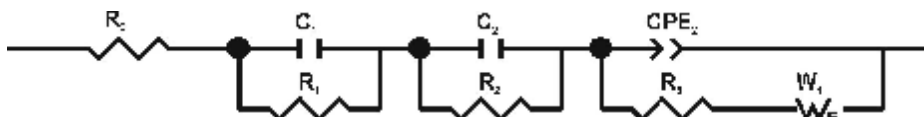


**Рис. 7.** Зміна кривих Найквіста при зростанні впровадженого літію у катодний матеріал на основі дослідного зразка 7: 1 –  $x = 0,1$ ; 2 –  $x = 0,3$ ; 3 –  $x = 0,5$ ; 4 –  $x = 0,9$ ; 5 –  $x = 1,3$ ; 6 –  $x = 1,6$ ; 7 –  $x = 2,4$ .

Характерно, що електричний опір електроліту  $R_0$  суттєво не змінюється із зростанням «гостьового навантаження» катодного матеріалу (рис. 8).



**Рис. 8.** Зміна опору електроліту із зростанням ступеня інтеркаляції катодного матеріалу.



**Рис. 6.** Еквівалентна схема, застосована для моделювання властивостей літійового джерела струму з катодом на основі мезопористого  $\text{TiO}_2$ .

Незначне зростання  $R_0$  на завершальній стадії, ймовірно, пов'язане із збідненням електроліту на іони  $\text{Li}^+$ .

Ланка  $C_1$ - $R_1$  в еквівалентній схемі на рис. 6 відображає електричні властивості межі розділу катодний матеріал / електроліт. Опір  $R_1$  характеризує перенесення заряду через зазначену межу, а  $C_1$  – її електричну ємність.

Цікавою особливістю поведінки елементів описаної вище ланки є те, що опір  $R_1$  із збільшенням вмісту впровадженого літію зменшується, а  $C_1$  – зростає (рис. 9). Такий характер зміни електричного опору та ємності межі розділу фаз може бути обумовлений формуванням струмопровідного покриття на поверхні мезопор діоксиду титану за рахунок адсорбції  $\text{Li}^+$ , а також зростанням поверхні контакту у результаті утворення нових фаз  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  та  $\text{LiOH}$ .

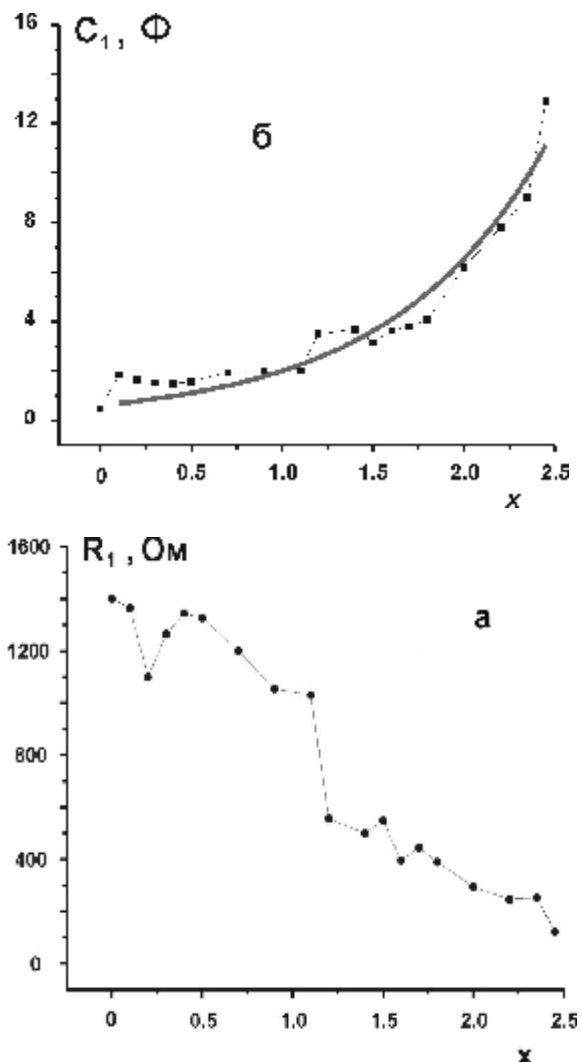


Рис. 9. Зміна опору (а) та ємності (б) межі розділу катодний матеріал / електроліт із зростанням впровадженого літію.

Наступна ланка в еквівалентній схемі  $C_2$ - $R_2$  характеризує електричні властивості об'єму контактують фаз (рис. 10).

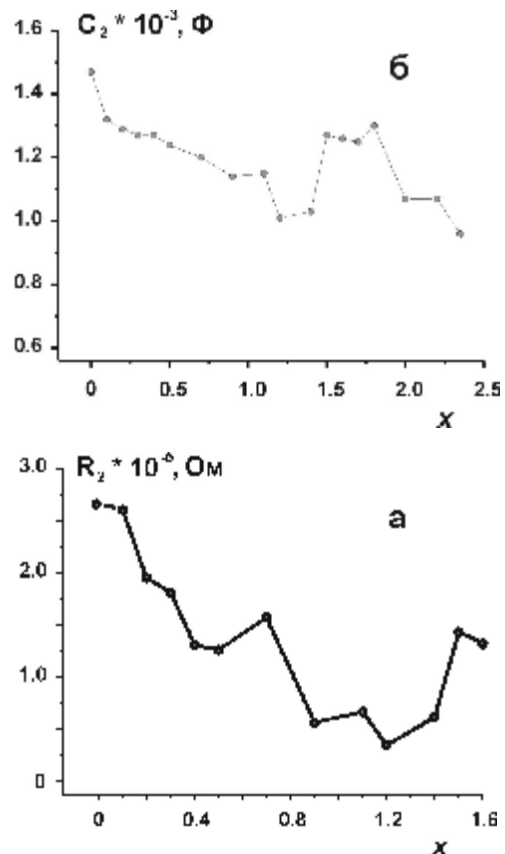


Рис. 10. Зміна опору об'єму фаз на межі їх розподілу (а) та ємності області просторового заряду (б) із зростанням впровадженого літію.

Ємність області просторового заряду  $C_2$  та  $R_2$  межі розділу фаз із збільшенням  $x$  зменшуються. Така поведінка елементів даної ланки пов'язана із заміщенням катіонних вакансій у центрі кисневих октаєдрів іонами літію.

Дифузійне проникнення  $\text{Li}^+$  в титанатний матеріал відображає ланка  $CPE_2$ - $R_3$ - $W_1$ . На основі отриманих значень коефіцієнту Варбурга розрахована залежність коефіцієнту дифузії іонів літію від ступеня їх впровадження в мезопористий катодний матеріал (рис. 11). Із зростанням

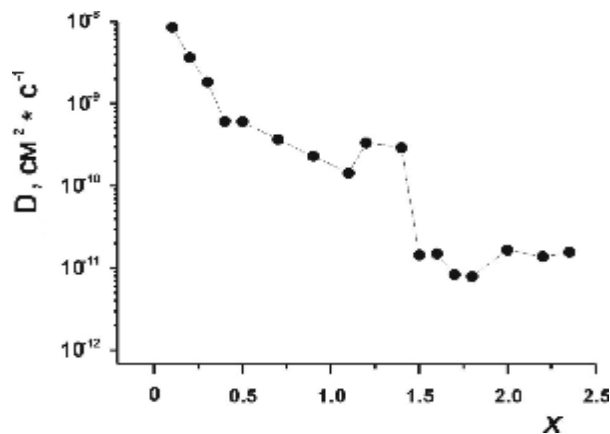


Рис. 11. Залежність коефіцієнту дифузії іонів літію в катодний матеріал на основі дослідного зразка 7 від кількості впровадженого літію.

кількості впровадженого літію до  $x \sim 1,75$  величина  $D$  зменшується з  $8,9 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  до  $1,0 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , тобто відбувається сповільнення процесу літієвої дифузії на 3 порядки.

Отримані значення  $D$  перевищують величини коефіцієнту дифузії іонів літію в непористий кристалічний  $\text{TiO}_2$  [14], проте близькі до значень даного параметру в шаруватих матеріалах [15].

## Висновки

Дослідження електрохімічної інтеркаляції іонів літію у мезопористий рентгеноаморфний діоксид титану дозволило з'ясувати, що збільшення об'єму пор матеріалу приводить до зростання його питомої енергетичної спроможності.

Однак, процес струмоутворення забезпечується не тільки за рахунок вкорінення  $\text{Li}^+$  в матеріал катоду, але й в результаті утворення в ньому літійвмісних фаз  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  та  $\text{LiOH}$ .

Перебіг побічних реакцій обумовлений структурною водою, яка виділяється з об'єму матеріалу при інтеркаляції іонів літію.

*Автори вдячні к.х.н. Петрик І.С. за люб'язно надані для дослідження зразки нанопористого  $\text{TiO}_2$ , які одержані з використанням ПЕГ-300.*

*Робота виконана у рамках грантової підтримки НОЦ «Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення енергії» (проект № UKXZ-9200-IF-08).*

**Челядин В.Л.** – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій  
**Коваленко О.С.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу пористих речовин і матеріалів;  
**Коцюбинський В.О.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Миرونюк І.Ф.** – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;  
**Ільїн В.Г.** – доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу пористих речовин і матеріалів, провідний науковий співробітник.

- [1] H. Yamada, T. Yamato, I. Moriguchi, T. Kudo. Porous  $\text{TiO}_2$  (anatase) electrodes for high-power batteries. *Chemistry Letters // Chem. Let.*, **33**(12), pp. 1548-1549 (2004).
- [2] B. Zhang, Y. Yuan, Y. Wang, Z.W. Fu. Electrochemical characterization of a three dimensionally ordered macroporous anatase  $\text{TiO}_2$  electrode // *Electrochem. Solid State Lett.*, **9**(3), A101-A104 (2006).
- [3] F. Leroux, P.J. Dewar, Mourad Intissar, et al. Study of the formation of mesoporous titania via a template approach and of subsequent Li insertion // *J. Mater. Chem.*, **12**(11), pp. 3245-3253 (2002).
- [4] M. Hibino, K. Abe, M. Mochizuki et al. Amorphous titanium oxide electrode for high-rate discharge and charge // *J. Power Sources*, **126**, pp. 139-143 (2004).
- [5] Y.-S. Hu, L. Kienle, Y.-G. Guo, J. Maier. High lithium electroactivity of nanometer-sized rutile  $\text{TiO}_2$  // *Adv. Mater.*, **18**(11), pp. 421-426 (2006).
- [6] C.H. Jiang, I. Honma, T. Kudo and H.S. Zhou. Nanocrystalline rutile  $\text{TiO}_2$  electrode for high-capacity and high-rate lithium storage // *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**(5), pp. A127-129 (2007).
- [7] H.-T. Fang, M. Liu, D.-W. Wang, et al. Comparison of the rate capability of nanostructured amorphous and anatase  $\text{TiO}_2$  for lithium insertion using anodic  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays // *Nanotechnology*, **20**, ID article 225701, 7 pp (2009).
- [8] M.V. Koudriachova, N.M. Harrison, S.W. de Leeuw. Diffusion of Li-ions in rutile. An ab initio study // *Solid State Ionics*, **157**(1-4), pp. 35-38 (2003).
- [9] A. Stashans, S. Lunell, R. Bergström, A. Hagfeldt, and S.-E. Lindquist. Theoretical study of lithium intercalation in rutile and anatase // *Phys. Rev. B*, **53**(1), pp. 159-170 (1996).
- [10] D. Larcher; C. Asquelier; D. Bonnin. Effect of particle size on lithium intercalation into  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  // *J. Electrochem. Soc.*, **150**(1), pp. A133-A139 (2003).
- [11] H. P. Klug and L. E. Alexander. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, New York, 966p. (1954).
- [12] А.В. Иванищев, А.В. Чуриков, И.А. Иванищева, К.В. Запис, И.М. Гамаюнова. Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов // *Электрохимия*, **44** (5), сс. 553-568 (2008).
- [13] X.Z. Ding, Y.Z. He. Study of the room temperature ageing effect on structural evolution of gel-derived nanocrystalline titania powders // *Mater. Sci. Lett.*, **15**(4), pp. 320-322 (1996).
- [14] W.H.J. Borghols, D. Lützenkirchen-Hecht, U. Haake, et al. The electronic structure and ionic diffusion of nanoscale  $\text{LiTiO}_2$  anatase // *Physical Chemistry and Chemical Physics*, **11**, pp. 5742-5748 (2009).
- [15] Н.В. Коровин. Интеркаляция в катодные материалы. Электродные потенциалы // *Электрохимия*, **34**(7), сс. 748-754 (1998).

V.L. Chelyadyn<sup>1</sup>, O.S. Kovalenko<sup>2</sup>, V.O. Kotsyubynsky<sup>1</sup>,  
I.F. Myronyuk<sup>2</sup>, V.G. Ilyin<sup>2</sup>

## Intercalation of Lithium Ion in Mesoporous Titania

<sup>1</sup>*Precarpathion National University named after V. Stefanyk, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine  
e-mail: [chyl@email.ua](mailto:chyl@email.ua), phone: +(0342) 59-60-29*

<sup>2</sup>*L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of NAS of the Ukraine, 31 Prosp. Nauki, 03028, Kyiv, Ukraine  
e-mail: [askovalenko@inphyschem-nas.kiev.ua](mailto:askovalenko@inphyschem-nas.kiev.ua)*

The article studies electrochemical intercalation of lithium ions in mesoporous X-ray-amorphous titania.

It is found out, that the increase of the material's pore volume results in the increase of its specific energy capacitance.

Current generation process of lithium current source is provided not only by Li<sup>+</sup> insertion in cathode material but also by lithium-containing phases (LiF, Li<sub>2</sub>O and LiOH) formation in it.

By-reactions are conditioned by structural water which is extracted from the material volume during intercalation of lithium ions.

**Key words:** titania, lithium ions intercalation, X-ray-amorphous material, mesoporosity.